

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/057773 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 9/00,  
C08L 83/06, C09D 4/06, G02B 5/32, G03H 1/04

Gusenburg (DE). **MENNIG, Martin** [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). **OLIVEIRA, Peter, W.** [BR/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im Königsfeld 27, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE). **SCHNEIDER, Heike** [DE/DE]; Karlstrasse 164, 66127 Saarbrücken (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00020

(74) Anwalt: **HÜTTER, Klaus**; Clariant Service GmbH, Patenten, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Januar 2003 (03.01.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, SG, US.

(30) Angaben zur Priorität:  
102 00 760.8 10. Januar 2002 (10.01.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARADA, Takanasa [JP/JP]; 4-35-15, Kikari Inzai-machi, Chiba 270-13 (JP). KITA, Fumio [JP/DE]; Grillparzerstrasse 9, 65187 Wiesbaden (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, 64347 Griesheim (DE). DELLWO, Ulrike [DE/DE]; Am Sportplatz, 54413

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NANOCOMPOSITE MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF INDEX OF REFRACTION GRADIENT FILMS

(54) Bezeichnung: NANOKOMPOSITMATERIAL ZUR HERSTELLUNG VON BRECHZAHLGRADIENTENFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to solid or gel-type nanocomposite material which can be polymerised, containing a) 4.9 - 95.9 wt. % of a soluble polymer; b) 4 - 95 wt. % of a partially or totally condensed silane selected from the group of epoxyalkoxysilanes, alkoxysilanes and alkylalkoxysilanes, the silane having an inorganic condensation degree of between 33 - 100 % and an organic conversion degree of between 0 - 95 %; c) 0 - 60 wt. % of an acrylate; d) 0.1 - 50 wt. % of surface modified nanometric particles selected from the group of oxides, sulphides, selenides, tellurides, halogenides, carbides, arsenides, antimonides, nitrides, phosphides, carbonates, carboxylates, phosphates, sulphates, silicates, titanates, zirconates, aluminates, stannates, plumbates and a mixed oxides; e) 0 - 50 wt. % of a plasticiser; f) 0 - 5 wt. % of a thermal or photochemical cross-linking initiator, sensitiser, auxiliary wetting agent, adhesive agent, antioxidant, stabiliser, colouring agent, photochrome material and thermochrome material in relation to the total weight (dry weight) of the nanocomposite material.

(57) Zusammenfassung: Polymerisierbares, festes oder gelartiges Nanokompositmaterial, enthaltend a) 4,9 bis 95,9 Gew.-% eines löslichen Polymer; b) 4 bis 95 Gew.-% eines partiell oder vollständig kondensierten Silans aus der Epoxyalkoxysilane, Alkoxy silane und Alkylalkoxysilane, wobei das Silan einen anorganischen Kondensationsgrad von 33 bis 100 % und einen organischen Konversionsgrad von 0 bis 95 % aufweist; c) 0 bis 60 Gew.-% eines Acrylats; d) 0,1 bis 50 Gew.-% oberflächenmodifizierter nanoskaliger Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminat, Stannat, Plumbat sowie Mischoxide davon; e) 0 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers; f) 0 bis 5 Gew.-% eines thermischen oder photochemischen Vernetzungsinitsiatoren, Sensitivator, Netzhilfsmittel, Adhäsionshilfsmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren, Farbstoffe, photochromen und thermochromen Stoffe, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht (Trockengewicht) des Nanokompositmaterials.

**WO 03/057773 A1**

## Beschreibung

### Nanokompositmaterial zur Herstellung von Brechzahlgradientenfolien

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Nanokompositmaterial zur Herstellung eines Brechzahlgradientenmaterials mit Stoffgradienten, der durch nanoskalige Teilchen hervorgerufen wird, sowie die Verwendung derartiger Brechzahlgradientenmaterialien zur Herstellung von Folien mit Brechzahlgradienten, insbesondere für holographische und Maskenbelichtungsanwendungen sowie für

10 Gradientenindexlinsen in der abbildenden Optik.

Es ist bekannt, dass die Diffusion von Monomeren mit gegenüber der umgebenden flüssigen Matrix erhöhtem oder auch erniedrigtem Brechungsindex für die Erzeugung eines Brechzahlgradienten genutzt werden kann (US 5,552,261, 15 US 5,529,473). Der bei Photopolymeren bekannte „Colburn-Haines-Effekt“ zur gerichteten Diffusion mit anschließender Polymerisierung in den erwärmten bzw. belichteten Bereichen führt zu einer Erhöhung der Dichte und somit zu einer Erhöhung oder Erniedrigung des Brechwertes. Bei organischen Monomeren ist diese Änderung jedoch gering, da die sich einstellende Dichte-Änderung nur einen 20 geringen Beitrag zur Molrefraktion liefert. Danach wird das Brechzahlgradientenprofil durch Nachvernetzung, beispielsweise über Photo-Polymerisation, fixiert. Nachteile dieser Werkstoffe sind relativ niedrige Brechzahlhübe, lange Prozesszeiten und hohe Streuverluste.

Aus der WO 97/38333 ist bekannt, dass man Brechzahlgradienten auch über die 25 Migration von Nanopartikeln mit hoher oder niedriger Brechzahl in einer flüssigen (Sol), photopolymerisierbaren Matrix erzeugen und über eine nachträgliche Vernetzung (Polymerisation, Kondensation) fixieren kann. Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass man an eine flüssige Matrixphase gebunden ist, woraus sich Handlingprobleme bei der Anwendung von 30 Holographie- bzw. Maskenbelichtungstechnik ergeben.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Material zu entwickeln, das in der Lage ist, einen ausreichend hohen Brechzahlgradienten durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz, Elektronenbestrahlung,

Holographie, Lithographie oder durch Belichtung aufzubauen, und die vorstehend genannten Nachteile überwindet.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch eine feste  
5 oder gelartige Matrix, wie nachstehend definiert, gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein polymerisierbares Nanokompositmaterial,  
enthaltend

- a) 4,9 bis 95,9 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis  
10 40 Gew.-%, eines löslichen Polymers;
- b) 4 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis  
60 Gew.-%, mindestens eines partiell oder vollständig kondensierten Silans  
aus der Gruppe der Acrylsilane, Epoxydsilane, Acrylalkoxysilane,  
Acrylepoxydsilane, Epoxyalkoxysilane, Alkoxydsilane und Alkylalkoxysilane,  
15 wobei das Silan einen anorganischen Kondensationsgrad von 33 bis 100 %  
und einen organischen Konversionsgrad von 0 bis 95 %, bevorzugt 5 bis  
60 %, aufweist;
- c) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 40 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis  
4,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 4 Gew.-%, eines Acrylats;
- d) 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis  
20 30 Gew.-%, oberflächenmodifizierter nanoskaliger Teilchen aus der Gruppe  
der Oxide, Halogenide, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminate, Stannate,  
Plumbate sowie Mischoxide davon;
- e) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis  
25 20 Gew.-% eines Weichmachers;
- f) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, eines thermischen oder  
photochemischen Vernetzungsinitiators, Sensitzers, Netzhilfsmittels,  
Adhäsionshilfsmittels, Antioxidants, Verlaufsmittels, Stabilisators,  
Farbstoffs, photochromen und thermochromen Stoffs, oder eine  
30 Kombination davon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht  
(Trockengewicht) des Nanokompositmaterials.

Die dynamische Viskosität des erfindungsgemäßen Nanokompositmaterials beträgt (bei 25°C) 2 bis 1000 Pas, vorzugsweise 5 bis 500 Pas, insbesondere 10 bis 100 Pas, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter.

5 Das lösliche Polymer a) ist vorzugsweise ein in einem organischen Lösungsmittel lösliches Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyepoxid, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat oder Polyvinylbutyral. Als organische Lösungsmittel kommen vorzugsweise Alkohole wie Ethanol, Isopropanol oder Butanol, Ketone wie Aceton, Ester wie Ethylacetat, Ether wie Tetrahydrofuran und aliphatische, aromatische 10 und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol und Chloroform in Betracht.

Als Silane b) kommen solche mit ein, zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei oder drei, hydrolysierbaren Gruppen sowie Mischungen davon in Betracht.

15 Hydrolysierbare Gruppen sind beispielsweise Wasserstoff oder Halogen, wie F, Cl, Br oder I; Alkoxy, vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy; Aryloxy, vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy; Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy; Alkylcarbonyl, vorzugsweise C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl; Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit 20 vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der bzw. den Alkylgruppe(n).  
Besonders bevorzugte Silane sind z.B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan, Glycidyloxy-propyltriethoxysilan, 25 Vinyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan.

Die partielle Kondensation der Silane kann mit einer unterstöchiometrischen Menge, z.B einer 0,3 bis 0,9-fachen stöchiometrischen Menge, des Hydrolysemittels, wie z.B. Wasser, wässrige HCl, wässrige HNO<sub>3</sub> oder wässriges 30 Ammoniak, durchgeführt werden. Die Menge an Hydrolysemittel wird dabei so bemessen, dass ein anorganischer Kondensationsgrad von 33 bis 100 % erzielt wird. Ein anorganischer Kondensationsgrad von 33 % bedeutet beispielsweise, dass im Durchschnitt einer von drei hydrolysierbaren Resten des Silans unter

Bildung einer –Si-O-Si- Brücke kondensiert ist. Bei einem Kondensationsgrad von 100 % sind sämtliche hydrolysierbaren Reste des betreffenden Silanmoleküls kondensiert.

- 5 Der organische Konversionsgrad gibt das Ausmaß der Polyadditionsreaktion der in den Silanseitenketten vorhandenen C=C-Doppelbindungen oder Epoxygruppen an. Ein organischer Konversionsgrad von 95 % bedeutet beispielsweise, dass 95 % aller C=C-Doppelbindungen oder Epoxygruppen umgesetzt sind. Im Falle der C=C-Doppelbindungen, z.B. in Acrylatresten, kann der organische
- 10 Konversionsgrad durch die Abnahme der C=C-Schwingungsbande im IR-Spektrum gemessen werden. Die Polyaddition kann durch übliche Methoden, wie saure oder basische Hydrolyse im Falle von Epoxygruppen oder durch UV-Bestrahlung im Falle von C=C-Doppelbindungen, herbeigeführt werden.
- 15 Das Acrylat c) ist vorzugsweise Methylmethacrylat oder ein Dioldiacrylat oder Dioldimethacrylat, wie z.B. Hexandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Dodecandioldiacrylat oder Dodecandioldimethacrylat.

Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel d) umfassen vorzugsweise die Oxide

- 20 ZnO, CdO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> sowie die Halogenide AgCl, AgBr, AgI, CuI, CuBr, CdI<sub>2</sub> und PbI<sub>2</sub>.

Bei den Oberflächengruppen kann es sich um organische polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation zugänglich sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl-, oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den

- 25 polykondensationsfähigen Gruppen sind vor allem Hydroxy-, Carboxy-, und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen zwischen den nanoskaligen Teilchen und mit dem Silan erhalten werden können.
- 30

Die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, haben bevorzugt ein Molekulargewicht von unter 300, insbesondere unter 200.

5

Zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel kommen alle gebräuchlichen Herstellungsverfahren in Betracht, wie z.B in der DE-A-197 19 948 beschrieben.

Die Nanopartikel weisen vorzugsweise einen Durchmesser von nicht mehr als

10 100 nm, insbesondere nicht mehr als 50 nm auf. Hinsichtlich der Untergrenze gibt es keine besondere Beschränkung, wenngleich diese Untergrenze aus praktischen Gründen in der Regel bei 0,5 nm, insbesondere 1 nm und häufig 4 nm liegt.

15 Als Weichmacher e) kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, die gemäß DIN 55945 (Dezember 1988) elastifizierende oder weichmachende Eigenschaften haben, überwiegend solche esterartiger Natur. Bevorzugt sind Weichmacher aus der Gruppe der acyclischen aliphatischen Dicarbonsäureester, z.B. Ester der Adipinsäure wie Di-n-octyladipat, Bis-(2-ethylhexyl)adipat, Diisodecyladipat,

20 Dibutylsebacat, Dioctylsebacat und Bis-(2-ethylhexyl)sebacat; Ester aus C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit Polyalkylenglykolen, z.B. Triethylenglykol-bis-(n-heptanoat), Triethylenglykol-bis-(2-ethylhexanoat), Triethylenglykol-bis-(isononanoat); Ester aus C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren mit Polyalkylenglykolen, z.B. Triethylenglykol-bis-(2-ethyl-butyrat); Diester aus (Meth)acrylsäure und Polyalkylenglykolen, wie

25 Polypropylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, beispielsweise Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat.

Das Nanokompositmaterial enthält zweckmäßigerverweise einen Polymerisations-, Polyadditions- und/oder Polykondensationskatalysator f), der die Vernetzung und 30 Härtung thermisch und/oder photochemisch induzieren kann (kollektiv als "Vernetzungsinitiator" bezeichnet).

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen Starter eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon),

Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxy-benzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether,

5 Benzylidimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon.

Als thermische Initiatoren kommen vorzugsweise organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Beispiele für

10 derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril. Ein Beispiel für einen kationischen Thermostarter ist 1-Methylimidazol.

Beispiele für Verlaufsmittel sind Polyether-modifizierte Dimethylpolysiloxane, wie z.B. ®Byk 306. Beispiele für Sensitizer sind aminmodifizierte Oligoetheracrylate,

15 wie z.B. ®Crodamere.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des beschriebenen Nanokompositmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass man das Silan b) durch Zusatz eines Hydrolysemittels partiell oder vollständig kondensiert

20 und ggf. durch UV-Bestrahlung polymerisiert, und mit einer oder mehreren der Komponenten a), c) bis f) vermischt, oder das Silan b) zuerst mit einer oder mehreren der Komponenten a), c) bis f) vermischt und dann kondensiert und ggf. polymerisiert, und anschließend ggf. organisches Lösungsmittel entfernt. Die Kondensation mit dem Hydrolysemittel erfolgt bevorzugt bei Temperaturen

25 zwischen 5 und 40°C.

Die Nanopartikel, die für die Änderung der Brechzahl benötigt werden, können auf unterschiedlichen Wegen in das System eingebracht werden:

Zum einen können kommerziell erhältliche Nanopartikel als Suspension in

30 Lösemitteln (kompatibel zum Lösemittel des Polymers) verwendet werden. Durch Reaktion mit polymerisierbaren Gruppen enthaltenden Verbindungen, z.B. mit ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylsilane und/oder ungesättigten β-Diketonen, wird zunächst die Nanopartikel-

Oberfläche modifiziert. Dann wird diese Suspension mit der Silan-Polymerlösung gemischt.

Zum anderen können die Nanopartikel auch *in situ* durch Hydrolyse und Kondensation von entsprechenden Precursoren (vorzugsweise Alkoholate) in der

5 teil- und vorkondensierten Organosilankomponente der Matrix oder im Gemisch aus vorkondensiertem Organosilan und gelöstem Polymer hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung des beschriebenen Nanokompositmaterials zur Herstellung eines planaren Materials, insbesondere

10 Folien, mit Brechzahlgradienten.

Zur Herstellung eines Materials mit Brechzahlgradient wird das erfindungsgemäße photopolymerisierbare Nanokompositmaterial auf ein geeignetes Substrat wie z.B. Glas, Keramik, Silizium, Metall, Halbleitermaterialien oder (vorzugsweise

15 transparente) Kunststofffolien, insbesondere PET, PE, PP, aufgetragen.

Die Beschichtung des photopolymerisierbaren Nanokompositmaterials kann nach üblichen Methoden erfolgen, z.B. durch Tauchen, Fluten, Rakeln, Gießen, Schleudern, Spritzen, Aufstreichen, Slot-Coating, Meniskus-Coating, Foliengießen, Spinnen oder Sprühen. Die jeweils erforderliche Viskosität kann durch Zugabe

20 oder Entfernung des verwendeten Lösungsmittels eingestellt werden. Bevorzugte Schichtdicken (im gehärteten Zustand) liegen zwischen 0,2 bis 100 µm.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Brechzahlgradientenfolie, bestehend im wesentlichen aus einer oder zwei transparenten Kunststofffolien, die mit einem erfindungsgemäßen Nanokompositmaterial beschichtet sind, in welchem durch

25 Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz, Elektronenbestrahlung, Holographie, Lithographie oder durch lokale Belichtung ein Brechzahlgradient erzeugt wurde.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer

30 Brechzahlgradientenfolie, dadurch gekennzeichnet, dass man ein erfindungsgemäßes Nanokompositmaterial auf eine transparente Kunststofffolie aufträgt, eventuell vorhandenes organisches Lösungsmittel verdampfen lässt, zweckmäßigerweise auf einen Restanteil von 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis

12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Brechzahlgradientenfolie, und gegebenenfalls zum Schutz eine transparente Abdeckfolie auf die Nanokompositsschicht auflaminert. In dieser Form kann das Folienmaterial aufgewickelt und lichtgeschützt und klimatisiert (15 - 30°C) zwischengelagert

5 werden. Durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz, Elektronenbestrahlung, Holographie, Lithographie oder durch lokale Belichtung wird ein Brechzahlgradient in der Nanokompositsschicht erzeugt und durch vollständige thermische und/oder lichtinduzierte Vernetzung des Nanokompositmaterials fixiert.

10 Bevorzugt ist die Bestrahlung mit UV-Licht.

Durch die relativ intensive lokale Belichtung vernetzen die Nanopartikel mit der teilkondensierten Silankomponente der gelieferten Matrix untereinander und/oder miteinander, so dass ein chemischer Potentialgradient für Nanopartikel mit C=C an ihrer Oberfläche zur unbelichteten Nachbarregion gebildet wird. Aus dieser Nachbarregion diffundieren weitere Nanopartikel in die belichtete Region. Dieser Prozess kann während und nach der Belichtung erfolgen und dauert zwischen wenigen Sekunden bis wenige Minuten, je nach Belichtungsbedingungen und Temperatur. Durch den Brechzahlunterschied zwischen den Nanopartikeln und der Matrix entsteht auf diese Weise ein lokaler Brechzahlgradient. Im Anschluss an diesen Prozess erfolgt die vollständige Vernetzung der Matrix durch Photo-Polymerisation und/oder thermisch initiierte Polymerisation (Der Ausdruck "Polymerisation", wie er hierin verwendet wird, soll nicht nur die Polymerisation im eigentlichen Sinne, sondern auch Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen einschließen). Dabei wird eventuell vorhandenes Restlösungsmittel entfernt.

Überraschenderweise erfolgt die Partikelmigration in der erfindungsgemäßen Matrix, obwohl diese fest oder gelartig ist.

30 Das erfindungsgemäße Brechzahlgradientenmaterial kann beispielsweise zur Herstellung von passiven Lichtleiter-Elementen für Displays und Beleuchtungselementen, für Sicherheitshologramme, Bildhologramme, digitale Hologramme zur Informationsspeicherung, für Systeme mit Komponenten, die

Lichtwellenfronten verarbeiten, für Anwendungen als planare Wellenleiter, für Anwendungen zur Polarisationsbeeinflussung von Licht, für Anwendungen als Strahlteiler und als Linse verwendet werden.

5    In den nachfolgenden Beispielen wird als Maß für die erreichte Brechwertmodulation der "angle of view" gemessen. Hierbei wird die Lumineszenz eines auf einen Substrat aufgetragenes Nanokompositmaterials nach der Partikelmigration und vollständigen Aushärtung der Matrix (Einfrieren des Brechzahlgradienten) 1°-Schritten bis 60° ( $\alpha$ ) mit einem Lumineszenzmeter 10    vermessen (60° zur Zentralachse). der "angle of view" entspricht der Halbwertsbreite  $I/2$  einer Auftragung Intensität  $I$  [%] gegen den Winkel  $\alpha$  (-30 bis +30°C). Je höher der "angle of view", desto höher die Streukraft des Materials. Angestrebt werden Werte über 10°.

15    Beispiel 1: Herstellung eines Photo-Nanokomposit für Holographie

a)    Herstellung von  $Zr(OPr)_4/MAS$  (1:1):  
In einem 250 ml Dreihalskolben werden 65,4 g (0,20 mol)  $Zr(OPr)_4$  vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Dazu tropft man langsam (15 min) unter Rühren 17,2 g 20    (0,20 mol) Methacrylsäure (MAS) hinzu. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch nach 10 min aus dem Eisbad entfernt und anschließend bei 25°C gerührt.

b)    Herstellung einer Silan-PVB-Mischung:  
Zu 49,6 g (0,20 mol) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) gibt man 24 g 25    (0,20 mol) Dimethyldimethoxysilan (DMDS) hinzu und lässt 5 min bei 25°C röhren. Nach Zugabe von 9,05 g 0,1 N HCl lässt man weitere 10 min bei 25°C röhren, bis das Reaktionsgemisch aufklart. Anschließend werden 49,92 g Polyvinylbutyral 30    (30 gew.-%ig in 2-PrOH) hinzu gegeben und 5 min bei 25°C röhren gelassen.

c)    Herstellung der Matrix  
Man fügt 22,27 g der in a) hergestellten  $Zr(OPr)_4/MAS$ -Nanopartikel unter Rühren langsam zur Mischung b) hinzu. Nach vollständiger Zugabe lässt man 4 Stunden

bei 25°C röhren und tropft 1,08 g (0,06 mol) Wasser zu. Nach Röhren über Nacht bei 25°C werden 6,2 g Dodecandioldimethacrylat (DDDMA) und 1,6 g des Photostarters <sup>®</sup>Irgacure 184 zugegeben.

5 Beispiele 2 bis 4:

Die Darstellung von Zr(OPr)<sub>4</sub>/MAS im Verhältnis 1:1 erfolgt wie in Beispiel 1.

In einem zweiten Gefäß wird MPTS vorgelegt, dazu werden die gewünschten Mengen an DMDES, PVB-Lösung (30 gew.-%ig in Ethanol) und TEG-di(2-

10 ethylhexanoat) gemäß Tabelle 1 gegeben und 15 min bei 25°C röhren gelassen. Dann gibt man 0,1 N HCl hinzu und lässt etwa 10 min bei RT röhren, bis das anfangs trübe Reaktionsgemisch aufklart. Danach fügt man Zr(OPr)<sub>4</sub>/MAS unter Röhren langsam mit Hilfe eines Tropftrichters hinzu. Nach vollständiger Zugabe wird 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird die benötigte Menge Wasser

15 zugetropft und über Nacht bei RT gerührt.

Danach fügt man <sup>®</sup>Crodamer UVA 421 zu. Nach weiteren 15 min erfolgt die Zugabe von <sup>®</sup>Irgacure 819. Anschließend wird der Ansatz mit Isopropanol verdünnt und <sup>®</sup>Byk 306 zugegeben. Man lässt bis zur vollständigen Durchmischung röhren.

20

Tabelle 1

	Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4	
MPTS	18,6 g	0,075 mol	24,8 g	0,1 mol	31,0 g	0,125 mol
PVB-Lösung	133,6 g		133,6 g		133,6 g	
TEG-di(2-ethylhexanoat)	105,1 g		110,6 g		116,1 g	
DMDES	11,1 g	0,075 mol	14,8 g	0,1 mol	18,5 g	0,125 mol
0,1 N HCl	3,375 g	0,1875 mol	4,50 g	0,25 mol	5,6 g	0,3125 mol
Zr(O <sup>n</sup> Pr) <sub>4</sub> /(MAS)	41,6 g		41,6 g		41,6 g	
H <sub>2</sub> O	1,9 g	0,11 mol	1,9 g	0,11 mol	1,9 g	0,11 mol
Crodamer UVA 421	6,41 g		6,75 g		7,08 g	
Irgacure 819	6,41 g		6,75 g		7,08 g	

	Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4	
Byk 306	6,15 g		6,5 g		6,8 g	
Isopropanol	82,0 g		86,3 g		90,6 g	
angle of view	12°		12°		13°	

TEG = Triethylenglykol

DMDES = Dimethyldiethoxysilan

5 Beispiele 5 bis 14:

Die Herstellung von Zr(OPr)<sub>4</sub>/MAS erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben:

In einem zweiten Gefäß wird MPTS vorgelegt, dazu werden die gewünschten Mengen an DMDES, PVB-Lösung (30 gew.-%ig in Ethanol) und Isopropanol

10 gegeben und 15 min bei 25°C rühren gelassen. Dann gibt man die 0,1 N HCl hinzu und lässt etwa 10 min bei RT röhren, bis das anfangs trübe Reaktionsgemisch aufklart. Danach fügt man die gewünschte Menge Zr(OPr)<sub>4</sub>/MAS unter Rühren langsam mit Hilfe eines Tropftrichters hinzu. Nach vollständiger Zugabe wird 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird die benötigte 15 Menge Wasser zugetropft und über Nacht bei RT gerührt.

Dann wird Irgacure 819 und Byk 306 zugegeben. Man lässt bis zur vollständigen Durchmischung röhren (Basis-Lack). Anschließend erfolgt die Zugabe der Weichmacher und Sensitizer gemäß Tabelle 2.

20 Basis-Lack

MPTS	139 g	0,56 mol
PVB-Lösung	601,2 g	
Isopropanol	365,7 g	
DMDES	82,9 g	0,56 mol
0,1 N HCl	25,2 g	1,41 mol
Zr(O <sup>n</sup> Pr) <sub>4</sub> /(MAS)	187,2 g	
H <sub>2</sub> O	8,46 g	0,47 mol
Irgacure 819	15,8 g	
Byk 306	23,7 g	

PVB: <sup>®</sup>Mowital 30 HH und 60 HH (1:1)

Tabelle 2: Variation der Weichmacher und Sensitizer(Variation pro 10 g Ansatz):

5

Bsp.	Crodamer UVA 421	Polyalkylenlykolacrylat	TEG-di(2-ethylhexanoat)	angle of view
5	0,7776g	-	3,1104 g	16°
6	1,1664 g	-	3,1104 g	16°
7	1,5552 g	-	1,5552 g	12°
8	0,7776 g	2,3328 g PPGDMA (570)	-	12°
9	0,7776 g	1,5552 g PEGDMA (330)	-	13°
10	0,7776 g	1,5552 g PEGDMA (330)	0,7776 g	13°
11	0,7776 g	2,3328 g PPGDA (540)	-	10°
12	0,7776 g	1,5552 g PEGDA (258)	0,7776 g	13°
13	-	1,5552 g PEGDMA (330)	1,5552 g	14°
14	-	0,7776 g PEGDMA (330)	2,3328 g	16°

PPGDMA (570): Polypropylenglykoldimethacrylat (mittleres Molgewicht:  
570 g/mol)

PEGDMA (330): Polyethylenglykoldimethacrylat (mittleres Molgewicht: 330 g/mol)

10 PPGDA (540): Polypropylenglykoldiacrylat (mittleres Molgewicht: 540 g/mol)  
PEGDA (258): Polyethylenglykoldiacrylat (mittleres Molgewicht: 258 g/mol)

Beispiel 15: Herstellung eines Photo-Nanokomposit für Lithographie

15 In einem 2 l Dreihalskolben werden 592,2 g (1,81 mol) Zr(OPr)<sub>4</sub> vorgelegt und im Eisbad auf 10°C gekühlt. Dazu tropft man langsam unter Röhren 155,7 g

(1,81 mol) MAS. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch nach 10 min aus dem Eisbad entfernt und anschließend bei 25°C gerührt.

In einem 10 l Reaktor werden 2312,1 g PVB (30 gew.-%ig in 2-Propanol) 5 vorgelegt. Danach werden zuerst 2241,9 g (9,04 mol) MPTS und anschließend 1338 g (9,04 mol) Dimethyldiethoxysilan (DMDES) langsam hinzu gegeben und 45 min bei 25°C homogenisiert. Anschließend erfolgt die Zugabe von 407 g 0,1 N HCl. Die Temperatur im Reaktor wird mittels Thermostat auf 40°C konstant gehalten. Nach Aufklaren des Reaktionsgemisches erfolgt die Zugabe von 748 g 10 des oben hergestellten Zr(OPr)<sub>4</sub>/MAS tropfenweise unter kräftigem Rühren bei 40°C. Nach vollständiger Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei 25°C röhren. Danach werden 48,78 g (2,71 mol) Wasser zugegeben und weitere 16 h bei 25°C gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 260 g 15 Hexandioldimethacrylat (HDDMA), 30 min Röhren bei 25°C und schließlich von 99 g <sup>®</sup>Crodamer UVA 421. Nach weiteren 30 min Röhren bei 25°C erfolgt die Zugabe von 99,5 g Irgacure 819.

#### Holographische Experimente

20 Mittels Zwei-Wellenmischen werden phasenmodulierte Volumenhologramme sowohl als Transmissions- als auch als Reflexionshologramme erzeugt. Als kohärente Lichtquelle dient hier ein Argon-Ionen-Laser. Der Laserstrahl (20 mW/cm<sup>2</sup>) wird auf einen Durchmesser von ca. 0,5 mm fokussiert und durch einen Strahlenteiler in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität geteilt. Die Interferenz 25 dieser beiden Strahlen führt zu einer räumlich periodischen Änderung der Lichtintensität. Als holographisches Material dient das aus Beispiel 1. Zur Schichtherstellung wird das Photo-Nanokomposit-Material auf ein Glassubstrat (10 cm x 10 cm x 0,25 cm) laminiert, mit einer Polyesterfolie abgedeckt und mit diesen Intensitätsmodulationen belichtet. Es baut sich eine Gitterstruktur auf, die 30 die gleiche Periodizität besitzt wie die Intensitätsmodulation. Das Brechwertprofil wird eingefroren, indem einer der im Experiment verwendeten Schreibstrahlen abgeschirmt wird, um den verbleibenden Strahl zu einer Nachpolymerisation zu

verwenden. Auf diese Weise werden Volumenhologramme mit einer Beugungseffizienz von 90 % (Wellenlänge: 633 nm) erzeugt.

### Lithographisches Experiment

5

Das in Beispiel 15 hergestellte Nanokomposit-Material wird durch einen Slot-Coating- Prozess auf Polyester (vorzugsweise PET) laminiert und bei 65°C im Ofen für 5 min ausgehärtet. Zum Schutz der Beschichtung wird eine Abziehfolie auflaminiert. So hergestellte Folien sind 200 m lang und 36 cm breit, die

10 Trockenfilmdicke beträgt 20 bis 80 µm, vorzugsweise 40 bis 60 µm.

Zur Herstellung eines Diffusers wird die Schutzfolie entfernt und die photoempfindliche Seite auf eine lithographische Maske aufgebracht. In einem kontinuierlichen Prozess (Geschwindigkeit des Bandes: 315 mm/min) wird die Photo-Nanokompositsschicht durch Masken mit einer optischen Dichte von 0,8 bis  
15 1,8, vorzugsweise von 1,0 bis 1,3 mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe, Leistung: 1200 W) bestrahlt. Die Fixierung des Brechungsindex-Gradienten erfolgt durch thermische Behandlung im Ofen bei 100°C für 5 min.

## Patentansprüche:

- 1) Polymerisierbares, festes oder gelartiges Nanokompositmaterial, enthaltend
  - a) 4,9 bis 95,9 Gew.-% eines löslichen Polymers;
- 5 b) 4 bis 95 Gew.-% eines partiell oder vollständig kondensierten Silans aus der Gruppe der Acrylsilane, Epoxy silane, Acrylalkoxysilane, Acrylepoxy silane, Epoxyalkoxysilane, Alkoxy silane und Alkylalkoxysilane, wobei das Silan einen anorganischen Kondensationsgrad von 33 bis 100 % und einen organischen Konversionsgrad von 0 bis 95 % aufweist;
- 10 c) 0 bis 60 Gew.-% eines Acrylats;
- d) 0,1 bis 50 Gew.-% oberflächenmodifizierter nanoskaliger Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminat e, Stannat e, 15 Plumbate sowie Mischoxide davon;
- e) 0 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers;
- f) 0 bis 5 Gew.-% eines thermischen oder photochemischen Vernetzungsinitiators, Sensitzers, Netzhilfsmittels, Adhäsionshilfsmittels, Verlaufsmittels, Antioxidants, Stabilisators, Farbstoffs, photochromen und 20 thermochromen Stoffs, oder eine Kombination davon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht (Trockengewicht) des Nanokompositmaterials.

  

- 2) Nanokompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lösliche Polymer a) ein in einem organischen Lösungsmittel lösliches Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyepoxid, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat oder Polyvinylbutyral ist.
- 25 3) Nanokompositmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan b) Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
- 30 Acryloxypropyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan oder eine Kombination davon ist.

- 4) Nanokompositmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat c) Methylmethacrylat oder ein Dioldiacrylat oder Dioldimethacrylat ist.
- 5) 5) Nanokompositmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Teilchen d) mit Verbindungen, enthaltend (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl-, Epoxy-, Hydroxy-, Carboxy-, oder Aminogruppen oder eine Kombination davon, oberflächenmodifiziert sind.
- 10 6) Nanokompositmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Teilchen oberflächenmodifizierte SiO<sub>2</sub>-, TiO<sub>2</sub>-, ZrO<sub>2</sub>- oder Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Teilchen sind.
- 15 7) Nanokompositmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend 0,1 bis 30 Gew.-% eines Weichmachers.
- 8) Verfahren zur Herstellung eines Nanokompositmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Silan b) durch Zusatz eines Hydrolysemittels partiell oder vollständig kondensiert und ggf. 20 durch UV-Bestrahlung polymerisiert, und mit einer oder mehreren der Komponenten a), c) bis f) vermischt, oder das Silan b) zuerst mit einer oder mehreren der Komponenten a), c) bis f) vermischt und dann kondensiert und ggf. polymerisiert, und anschließend ggf. organisches Lösungsmittel entfernt.
- 25 9) Verwendung eines Nanokompositmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung eines planaren Materials mit Brechzahlgradienten.
- 10) Brechzahlgradientenfolie, bestehend im wesentlichen aus einer oder zwei 30 transparenten Kunststofffolien, die mit einem Nanokompositmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 beschichtet sind, in welchem durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz, Elektronenbestrahlung, Holographie, Lithographie oder durch lokale Belichtung ein Brechzahlgradient erzeugt wurde.

- 11) Verfahren zur Herstellung einer Brechzahlgradientenfolie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nanokompositmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 auf eine transparente Kunststofffolie aufträgt, organisches Lösungsmittel verdampfen lässt, gegebenenfalls eine  
5 transparente Abdeckfolie auf die Nanokompositsschicht auflaminiert, durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz, Elektronenbestrahlung, Holographie, Lithographie oder durch lokale Belichtung einen Brechzahlgradienten in der Nanokompositsschicht erzeugt, und anschließend den Brechzahlgradienten durch vollständige thermische und/oder lichtinduzierte Vernetzung des  
10 Nanokompositmaterials fixiert.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K9/00 C08L83/06 C09D4/06 G02B5/32 G03H1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K C09D G02B G03H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 13326 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;KASEMANN REINER (DE); SCHMIDT HELMUT (D) 18 May 1995 (1995-05-18) claims ----	1
A	DE 195 11 627 A (NIPPON ARC CO LTD) 12 October 1995 (1995-10-12) claims ----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

28 April 2003

Date of mailing of the International search report

19/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 03/00020

**Box I . Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
**see annex sheet FURTHER INFORMATIONS PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I.2.

The current Claim 1 relates to a disproportionately large number of possible compounds and products. In fact, it encompasses so many alternatives, variables, possible permutations and/or restrictions that it appears unclear (and/or too broadly worded) to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claim that can be considered clear (and/or concise), that is to say compositions comprising  
as constituent a) a vinyl resin or epoxy resin which can be dissolved in an organic solvent, as defined in Claim 2,  
and constituent d) a nanoparticle with a particle diameter of no more than 100 nm, as defined on page 5, lines 5-14.

The applicant is advised that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9513326	A	18-05-1995	DE AT CN DE WO EP ES JP US US	4338361 A1 216420 T 1138345 A ,B 59410106 D1 9513326 A1 0728164 A1 2173127 T3 9505089 T 6228921 B1 6008285 A	11-05-1995 15-05-2002 18-12-1996 23-05-2002 18-05-1995 28-08-1996 16-10-2002 20-05-1997 08-05-2001 28-12-1999
DE 19511627	A	12-10-1995	CN DE FR JP US US	1113509 A ,B 19511627 A1 2718457 A1 7325201 A 5654090 A 5858077 A	20-12-1995 12-10-1995 13-10-1995 12-12-1995 05-08-1997 12-01-1999

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08K9/00 C08L83/06 C09D4/06 G02B5/32 G03H1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08L C08K C09D G02B G03H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 13326 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;KASEMANN REINER (DE); SCHMIDT HELMUT (D) 18. Mai 1995 (1995-05-18) Ansprüche ---	1
A	DE 195 11 627 A (NIPPON ARC CO LTD) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) Ansprüche -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28. April 2003

19/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## Fortsetzung von Feld I.2

Der geltende Patentanspruch 1 bezieht sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen/Produkte. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, Veränderliche, mögliche Permutationen und/oder Einschränkungen, daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar (und/oder zu weitläufig gefasst) erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar (und/oder knapp gefaßt) gelten können,

nämlich auf Zusammensetzungen die als

Bestandteil a) ein in einem organischen Lösemittel lösliches Vinylharz oder Epoxidharz

wie in Anspruch 2 definiert,

Bestandteil d) ein Nanopartikel mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 100 nm

wie auf Seite 5, Z5-14 definiert.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9513326	A	18-05-1995	DE AT CN DE WO EP ES JP US US	4338361 A1 216420 T 1138345 A ,B 59410106 D1 9513326 A1 0728164 A1 2173127 T3 9505089 T 6228921 B1 6008285 A		11-05-1995 15-05-2002 18-12-1996 23-05-2002 18-05-1995 28-08-1996 16-10-2002 20-05-1997 08-05-2001 28-12-1999
DE 19511627	A	12-10-1995	CN DE FR JP US US	1113509 A ,B 19511627 A1 2718457 A1 7325201 A 5654090 A 5858077 A		20-12-1995 12-10-1995 13-10-1995 12-12-1995 05-08-1997 12-01-1999